

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-064115

(43)Date of publication of application : 05.03.1990

(51)Int.Cl.

C08F293/00
B29C 47/00
C08L 23/08
// (C08L 23/08
C08L 53:00)

(21)Application number : 63-215972

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1988

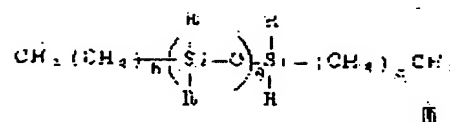
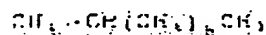
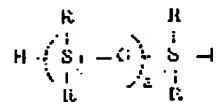
(72)Inventor : SENUMA AKITAKA
NAGAI TOSHIYUKI
TSUKADA KIROKU
HAYASHI AKIO
NODA ISAO

(54) POLYDIALKYLSILOXANE-OLEFIN BLOCK COPOLYMER, PRODUCTION THEREOF, COMPOSITION CONTAINING THE SAME COPOLYMER AND MOLDED ARTICLE MADE FROM THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer useful as films, tubes, etc., having excellent slipperiness, mold release characteristics, high oxygen permeability, water repellency, etc., by reacting a polydialkylsiloxane containing Si-H at both ends with an α -olefin in the presence of a hydrosilylating catalyst.

CONSTITUTION: (A) A polydialkylsiloxane containing Si-H at both ends shown by formula I (R is monofunctional hydrocarbon; a is 1-1,000) is reacted with (B) an α -olefin (e.g., 1-pentene) shown by formula II (b is 5-100) in the presence of a hydrosilylating catalyst (e.g., chloroplatinic acid) to give the aimed linear copolymer shown by formula III.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-64115

⑤Int.Cl.⁵
 C 08 F 293/00
 B 29 C 47/00
 C 08 L 23/08
 //(C 08 L 23/08
 53:00)

識別記号

MRL

LCX

庁内整理番号

6609-4J

6660-4F

7107-4J

6904-4J

⑬公開 平成2年(1990)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭発明の名称 ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体、その製造法、該共重合体を含む組成物及び該組成物からつくられた成形品

⑰特 願 昭63-215972

⑱出 願 昭63(1988)8月30日

⑲発 明 者 瀬 沼 昭 高 神奈川県横浜市神奈川区斎藤分町21-3
 ⑲発 明 者 長 井 利 之 神奈川県綾瀬市小園南2-2-12
 ⑲発 明 者 塚 田 喜 六 神奈川県横浜市港南区最戸1-17-2-406
 ⑲発 明 者 林 昭 夫 神奈川県横浜市南区中里3-9-32
 ⑲発 明 者 野 田 功 神奈川県横須賀市桜が丘2-9-11
 ⑳出 願 人 日本ユニカー株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ㉑代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

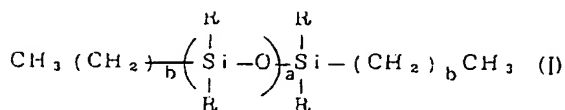
明 細 書

1. 発明の名称

ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体、その製造法、該共重合体を含む組成物及び該組成物からつくられた成形品

2. 特許請求の範囲

(1) 次式(I)

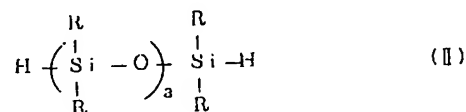


(式中、Rは一価の炭化水素基を表わし、

aは1~1000の整数を表わし、bは5~100の整数を表わす。)

で表わされる線状のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体。

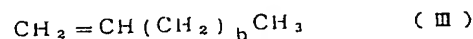
(2) 次式(II)



(式中、Rは一価の炭化水素基を表わし、
aは1~1000の整数を表わす。)

で表わされる両末端にSi-Hを有するポリジアルキルシロキサンと

次式(III)



(式中、bは5~100の整数を表わす。)

で表わされるα-オレフィンをヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項(1)記載の線状のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体の製造法。

(3) エチレン系重合体100重量部、請求項

(1)記載のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体0.01部以上、多

官能モノマー 0.1部以上及び有機過酸化物 0.1～10部からなる成形可能な組成物。

(4) 請求項(3)の組成物よりつくられたフィルム。

(5) 請求項(3)の組成物よりつくられたシート。

(6) 請求項(3)の組成物よりつくられたチューブ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な化学構造を有するポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体、該共重合体の製造法、該共重合体を含む成形可能な組成物、及び該組成物からつくられたフィルム、シート及びチューブに関する。

本発明により得られる、フィルム、シート、チューブ等の成形物は、滑り性、離型性、易酸素透過性、はっ水性、電気絶縁性等の性能を必要とする分野に適用することができる。

(従来の技術)

シリコーンは、その滑り性、離型性、易酸素

透過性、はっ水性、電気絶縁性等の優れた性質から、広く使用されてきているが、機械的強度が低く、成膜が困難で、成型性が劣るという欠点を有している。

(発明が解決しようとする課題)

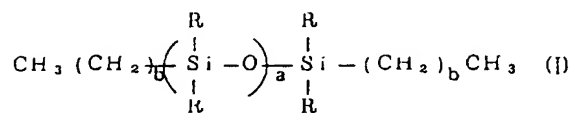
本発明は、シリコーンが有している、低機械的強度、低成膜性、低成型性等の欠点の改良された樹脂を得ようとするものである。

(課題を解決するための手段)

前記本発明の課題を解決するために、本発明者等は鋭意研究の結果、シリコーンの特性を備えた新規ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体を見出し、更に該共重合体を含み、押出成形、射出成型、カレンダー、圧縮成形等通常の成形方法で成形可能な組成物を開発し、そして、滑り性、離型性、易酸素透過性、はっ水性、電気絶縁性等の性質を備え医療用部品、工業用部品、電気材料部品等に適用できる成型品を実現した。

即ち、本発明は、

次式(I)

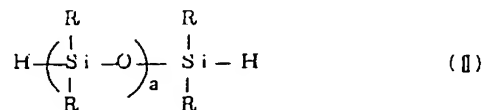


(式中、Rは一価の炭化水素基を表わし、

aは1～1000の整数を表わし、bは5～100の整数を表わす。)

で表わされる線状のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体、及び

次式(II)

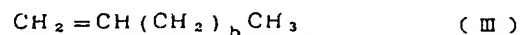


(式中、Rは一価の炭化水素基を表わし、

aは1～1000の整数を表わす。)

で表わされる両末端にSi-Hを有するポリジアルキルシロキサンと

次式(III)



(式中、bは5～100の整数を表わす。)

で表わされるα-オレフィンをヒドロシリル化触媒の存在下で反応させて前記ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体を製造する方法、及びエチレン系重合体100重量部、前記ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体0.01部以上好ましくは0.05～300部、多官能モノマー0.01部以上及び有機過酸化物0.1～10部からなる成形可能な組成物、及び該組成物からつくったフィルム、シート及びチューブに関する。

本発明のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体は前記したように(II)式のポリジアルキルシロキサンと(III)式のα-オレフィンとをヒドロシリル化触媒の存在下で反応させることにより得られるものであるが、(III)式のα-オレフィ

上記の製造方法を更に詳細に説明すると、両末端に Si-H を有するポリジアルキルシロキサンと α -オレフィンおよび触媒、必要に応じて不活性溶剤を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で加熱かくはんする。この反応を系の粘度上昇が停止するまで行なう。このようにして得られた反応物を中和精製することによって、本発明のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体を得ることができる。このとき、反応当量として式(II)のポリジアルキルシロキサンを一般式(III)の α -オレフィンに比べて過剰に仕込んで反応させると Si-H 反応基を含有する生成物を得ることができ、逆に過少に仕込んで反応させるとビニル反応基を含有する生成物を得ることができる。

アクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタ
 クリル酸エチル共重合体、エチレンービニル
 アルコール共重合体、あるいは、エチレンー
 プロピレンージエン三元共重合体その他が挙
 げられる。

本発明の組成物において使用される多官能モノマーとして、以下の化合物が挙げられる

1, 5ヘキサジエン、1, 6ヘプタジエン、1, 7オクタジエン、1, 8ノナジエン、1, 9デカジエン、1, 10ウンデカジエン、1, 11ドデカジエン、1, 12トリデカジエン、1, 13テトラデカジエン、1, 14ペンタデカジエン、1, 15ヘキサデカジエン、1, 16ヘプタデカジエン、1, 17オクタデカジエン、ビス(4-アクリロキシポリエチキシルフェニル)プロパン、1, 3ブチレングリコールジアクリレート、ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、

本発明の組成物において使用されるエチレン系重合体とは、エチレンを主成分とする重合体であり、高圧法ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-

レート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4ブタンジオールジアクリレート、1,3ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,6ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデートその他。

本発明の組成物において使用される有機過酸化物は、分解温度が半減期10分間で100

オキシ)ヘキサン(155)、トープチルクミルベルオキシド(155)、トープチルヒドロベルオキシド(158)、ジトープチルベルオキシド(160)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルベルオキシ)ヘキシン3(170)、ジイソプロピルベンゼンヒドロベルオキシド(170)、p-メンタンヒドロベルオキシド(180)、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロベルオキシド(213)。

本発明の組成物において使用される、ポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体は、エチレン系ポリマー100重量部に対し、0.01部以上必要であり、好ましくは0.05~300部必要である。0.01部より少ないと、シリコンの特性が現われにくい。また、300部より多いと、成膜性等が困難になることがある。

多官能モノマーは、エチレン系ポリマー100重量部に対し、0.01部以上必要であ

る。220℃のものが望ましく、次のものが例として挙げられる。ただし、括弧内は、分解温度(℃)である。

コハク酸ベルオキシド(110)、ベンゾイルベルオキシド(110)、トープチルベルオキシ-2-エチルヘキサノエート(113)、p-クロロベンゾイルベルオキシド(115)、トープチルベルオキシイソブチレート(115)、トープチルベルオキシイソプロピルカーボネート(135)、トープチルベルオキシラウレート(140)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサン(140)、トープチルベルオキシアセテート(140)、ジトープチルジベルオキシフタレート(140)、トープチルベルオキシマレイン酸(140)、シクロヘキサノンベルオキシド(145)、トープチルベルオキシベンゾエート(145)、ジクミルベルオキシド(150)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルベル

オキシ)ヘキサン(155)、トープチルクミルベルオキシド(155)、トープチルヒドロベルオキシド(158)、ジトープチルベルオキシド(160)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(トープチルベルオキシ)ヘキシン3(170)、ジイソプロピルベンゼンヒドロベルオキシド(170)、p-メンタンヒドロベルオキシド(180)、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロベルオキシド(213)。

る。0.01部より少ないと反応が殆ど進行しない。

また有機過酸化物は、エチレン系ポリマー100重量部に対し、0.1~10部必要である。0.1部より少ないと反応が殆ど進行せず、10部より多いと、樹脂の成形性を損なうことがある。

本発明の組成物には必要により、酸化安定剤、紫外線安定剤、無機充填剤、顔料、難燃剤、ゴム類などを配合することができる。

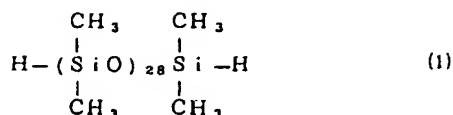
本発明の組成物を加熱混練することにより、均一化レフィルム、シート及びチューブ等に押し出し成形等が可能となる。加熱混練は、パンバリーミキサー、2軸押出機その他、通常の混練装置で行なうことができる。加熱温度は、100℃~300℃程度が望ましい。

(実施例)

実施例1

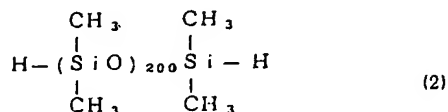
(1)式で表わされる、ポリシロキサン100部と、ダイヤレン208(三菱化成製α-オレ

フィン：C₂₀、C₂₂、C₂₄、C₂₆、C₂₈の混合物) 30部とから、塩化白金酸を触媒として、ブロック共重合体を得た。



このブロック共重合体は、25℃でワックス状であった。

メルトインデックス2.5g/10min、酢酸ビニル含量18wt%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(日本ユニカー製)100部、上記ブロック共重合体40部、トリアリルトリメレート(和光純薬製)1部及び、ジクミルベルオキシド2部、イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)0.1部をブラベンダープラストグラフで、160℃で20分間混練した後、圧縮成形法で厚さ1mmのシートにした。この混練物のメルトインデックスは30g



このブロック共重合体は、25℃でワックス状であった。

メルトインデックス6.0g/10min、アクリル酸エチル含量18wt%のエチレン-アクリル酸エチル共重合体(日本ユニカー製)100部、上記ブロック共重合体30部、トリアリルイソシアヌレート(日本化成製)1部及び、ジクミルベルオキシド2部、イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)0.1部をブラベンダープラストグラフで、160℃で30分間混練した後、圧縮成形法で厚さ1mmのシートにした。この混練物のメルトインデックスは40g/10minであり、また、引張強さ60kg/cm²、伸びが300%の表面に殆どシリコンのにじみだしのないシートであった。このシートをペレット化したものは、

10minであり、また、引張強さ80Kg/cm²、伸びが350%の表面に殆どシリコンのにじみだしのないシートであった。このシートをペレット化したものは、ブラベンダープラストグラフの押し出し装置で、160℃でテープに押し出すことができた。

比較例 1

実施例1と同様にして、トリアリルトリメレートを添加せずに混練しようとしたが、スリップしてしまい、均一物が得られなかった。

比較例 2

実施例1と同様にして、ジクミルベルオキシドを添加せずに混練しようとしたが、スリップしてしまい、均一物が得られなかった。

実施例 2

(2)式で表わされる、ポリシロキサン100部と、ダイヤレン30(三菱化成製α-オレフィン：C₃₀以上の混合物)7部とから、塩化白金酸を触媒として、ブロック共重合体を得た。

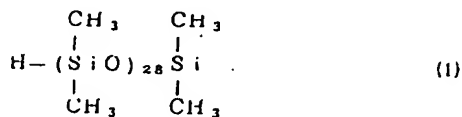
ブラベンダープラストグラフの押し出し装置で160℃でテープに押し出すことができた。

実施例 3

メルトインデックス4.7g/10min、密度0.900の、エチレン-ブテン-1共重合体(ユニオンカーバイド製)100部、実施例1で得たブロック共重合体35部、トリアリルイソシアヌレート(日本化成製)及び、ジクミルベルオキシド2部、イルガノックス1010(チバガイギー製酸化防止剤)0.1部をブラベンダープラストグラフで、100℃で10分間混練後、160℃で10分間混練した後、圧縮成形法で厚さ1mmのシートにした。この混練物のメルトインデックスは30g/10minであり、また、引張強さ120kg/cm²、伸びが600%の表面に殆どシリコンのにじみだしのないシートであった。このシートをペレット化したものは、ブラベンダープラストグラフの押し出し装置で160℃でテープに押し出すことができた。

実施例 4

(1) 式で表わされる、ポリシロキサン 100 部と、ダイヤレン 208 (三変化成製 α -オレフィン: C_{20} 、 C_{22} 、 C_{24} 、 C_{26} 、 C_{28} の混合物) 30 部とから、塩化白金酸を触媒として、ブロック共重合体を得た。



このブロック共重合体は、25℃でワックス状であった。

マルチインデックス 2.5 g/10 min、酢酸ビニル含量 18 wt% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (日本ユニカー製) 100 部、上記ブロック共重合体 40 部、トリアリルトリメリテート (和光純薬製) 1 部及び、ジクミルベルオキシド 2 部、イルガノックス 1010 (チバガイギー製酸化防止剤) 0.1 部をブラベンダ

状であった。

マルチインデックス 6.0 g/10 min、アクリル酸エチル含量 18 wt% のエチレン-アクリル酸エチル共重合体 (日本ユニカー製) 100 部、上記ブロック共重合体 30 部、トリアリルイソシアヌレート (日本化成製) 1 部及び、ジクミルベルオキシド 2 部、イルガノックス 1010 (チバガイギー製酸化防止剤) 0.1 部をブラベンダ-プラスチックグラフで、160℃で30分間混練した後、造粒機でペレットを得た。このペレットを、 $L/D=24$ の 20 mm 径押出機により、温度 190℃で外径 10 mm、肉厚 2 mm のチューブを得た。破断強度 80 kg/cm² であり、実用性を十分に備えたものである。

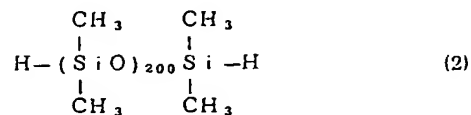
(発明の効果)

本発明のポリジアルキルシロキサン-オレフィンブロック共重合体は、シリコンの特性、即ち、滑り性、離型性、易酸素透過性、はっ水性、電気絶縁性等を有し、更にエチレン系重合

プラスチックグラフで、160℃で20分間混練した後、造粒機でペレットを得た。このペレットを、 $L/D=24$ の 40 mm 径フルフライトスクリー-押出機にて、170℃の押出温度でフロー比 1.6 の条件で、70 μ のインフレーションフィルムを得た。このフィルムは、破断強度 210 kg/cm² であり実用性を十分に備えたものである。

実施例 5

(2) 式で表わされる、ポリシロキサン 100 部と、ダイヤレン 610 (三変化成製 α -オレフィン: C_6 、 C_8 、 C_{10} の混合物) 7 部とから、塩化白金酸を触媒として、ブロック共重合体を得た。



このブロック共重合体は、25℃でワックス

体に対すると相溶性を有している。

そして、エチレン系重合体に該共重合体を配合し、これに多官能性モノマー及び有機過酸化物を配合した本発明の組成物は、エチレン系重合体の成形に一般に使用されている成形機で成形品に成形することができ、得られた成型品は滑り性、離型性、易酸素透過性、はっ水性、電気絶縁性等の性質を備えており、医療用部品、工業用部品、電気材料部品等広範囲の分野に使用できる極めて優れた物性を有するものである。

特許出願人

日本ユニカー株式会社

代理人 井理士

専

優 美

(ほか 2 名)